

## CATIONIC DYES

Publication number: CH567074

Publication date: 1975-09-30

Inventor:

Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO

Classification:


- International: C09B44/00; C09B44/20; C09B44/00; (IPC1-7): C09B43/00

- european: C09B44/00B; C09B44/20

Application number: CH19710008641 19710614

Priority number(s): JP19700051301 19700612; JP19700051302 19700612; JP19700065227 19700724; JP19700079751 19700910; JP19700102137 19701118; JP19700114374 19701217; JP19700124405 19701229

Also published as:

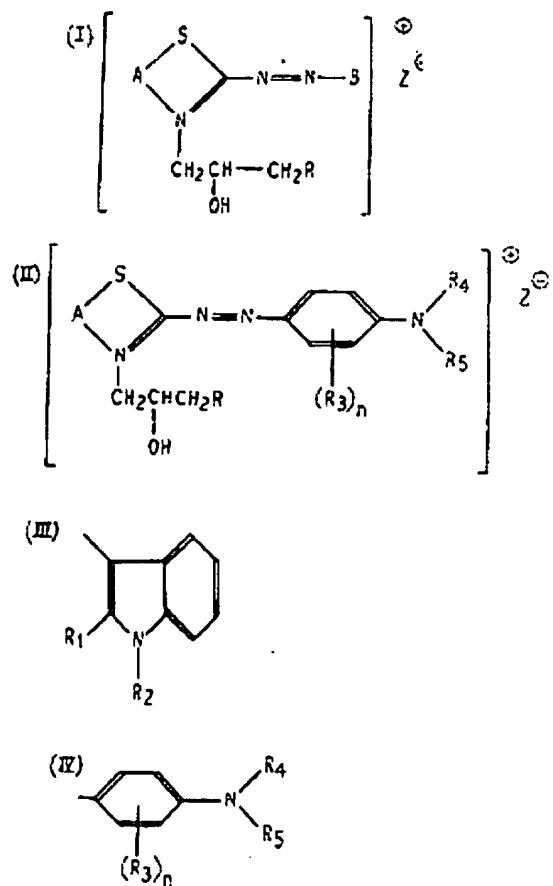
 GB1348665 (A)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CH567074

Abstract of corresponding document: **GB1348665**

1348665 Basic azo dyes SUMITOMO CHEMICAL CO Ltd 10 June 1971 [12 June 1970 (2) 24 July 1970 10 Sept 1970 18 Nov 1970 17 Dec 1970 29 Dec 1970] 19948/71 Heading C4P New basic monoazo dyes of formula wherein the group represents an unsubstituted or a 4- and/or 5- substituted thiazole ring, or an unsubstituted or a 6-substituted benzothiazole ring, B represents an indolyl group of the formula wherein R<sub>1</sub> is alkyl having 1 to 4 carbon atoms, aralkyl, aryl, alkaryl wherein the alkyl group has 1 or 2 carbon atoms, methoxy, ethoxy, halogen, cyano or nitro, and R<sub>2</sub> is hydrogen, alkyl having 1 to 4 carbon atoms, alkoxyalkyl, acetoxyalkyl, haloalkyl, hydroxyalkyl, cyanoalkyl or carbamoylalkyl; or an anilino group represented by the formula wherein R<sub>3</sub> is hydrogen, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, halogen, cyano or nitro, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> are each independently alkyl having 1 to 4 carbon atoms, alkoxyalkyl, acetoxyalkyl, cycloalkyl, cyanoalkyl, phenoxy-substituted hydroxyalkyl, aralkyl or aryl, the benzene ring of the aralkyl or aryl group optionally being substituted by one or more of the groups represented by R<sub>3</sub>, and n is 1 or 2; when B represents an indolyl group R is H, halogen, CH<sub>3</sub> or C<sub>1-4</sub> alkoxy, and when B is an anilino group R is C<sub>1-4</sub> alkoxy and Z is an anion are prepared by quaternating the dyes of the above formula, but wherein the ring N atom is unsubstituted, with an appropriate epoxide in the presence of a Brønsted acid. The dyes are used to colour acid-modified polyacrylonitrile, polyamide and polyester fibres in blue or red shades.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19)

CH PATENTSCHRIFT A 5

(11)

567 074

C

- (21) Gesuchsnummer: 8641/71
- (61) Zusatz zu:
- (62) Teilgesuch von:
- (22) Anmeldungsdatum: 14.6.1971, 18 h
- (33) (32) (31) Priorität: Japan, 12.6.1970 (45-51301, 45-51302),  
24.7.1970 (45-65227), 10.9.1970 (45-79751),  
18.11.1970 (45-102137), 17.12.1970 (45-114374),  
29.12.1970 (45-124405)

Patent erteilt: 15.8.1975

- (45) Patentschrift veröffentlicht: 30.9.1975

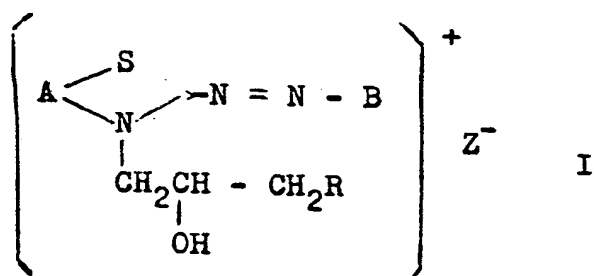
- (54) Titel: **Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen**


- (73) Inhaber: Sumitomo Chemical Company, Limited,  
Osaka-Shi, Osaka (Japan)

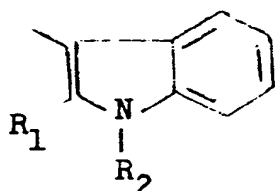
- (74) Vertreter: Bovard & Cie., Bern

- (72) Erfinder: Masaaki Ohkawa, Yoshio Tanaka, Osaka, Yoshiro Takeda,  
Takarazuka-Shi/Hyogo, Tadao Kinoshita, Nishinomiya-Shi/Hyogo,  
Kazuyoshi Hirabayashi, Takarazuka-Shi/Hyogo,  
Sadaharu Abeta, Masaaki Sasakura und  
Seizo Konishi, Osaka (Japan)

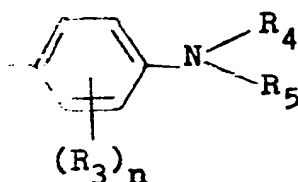
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines neuartigen kationischen Monoazofarbstoffs der nachstehenden Formel I, der zum Färben synthetischer faseriger Materialien, die aus einem mit Säure modifizierten Polyacrylnitril oder einem Mischpolymerisat davon, Polyamid oder Polyester bestehen, nützlich sind:



worin die Gruppe  ein unsubstituierter oder 4 und/oder 5-substituierter Thiazolring oder ein unsubstituierter oder 6-substituierter Benzothiazol-Ring, B eine Indolylgruppe der Formel:

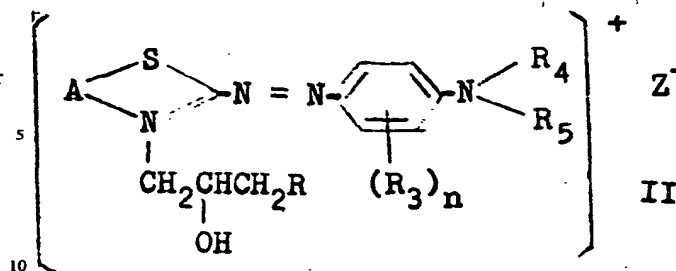


worin R<sub>1</sub> ein Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Aralkyl oder ein Aryl ist, wobei das Aryl ein Alkyl mit 1–2 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxy mit 1–2 Kohlenstoffatomen, ein Halogen, Cyan oder Nitro aufweisen kann, und R<sub>2</sub> Wasserstoff, ein Alkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyalkyl, ein Acyloxyalkyl, ein Halogenalkyl, ein Cyanalkyl oder ein Carbamoylalkyl oder eine Anilingroupe der Formel:

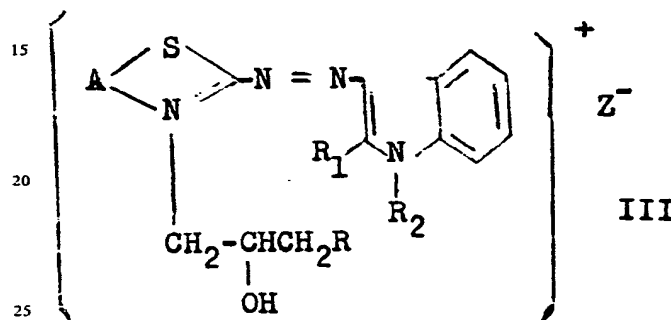


ist, worin R<sub>3</sub> Wasserstoff, ein Alkyl mit 1–2 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxy mit 1–2 Kohlenstoffatomen, ein Halogen, Cyan oder Nitro, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> je ein Alkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyalkyl, ein Acyloxyalkyl, ein Cycloalkyl, ein Aralkyl oder ein Aryl, das ein Alkyl mit 1–2 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxy mit 1–2 Kohlenstoffatomen, ein Halogen, Cyan oder Nitro aufweisen kann, und n eine ganze Zahl vom Wert 1 oder 2 ist, wobei, wenn B die Indolylgruppe ist, R Wasserstoff, Methyl, ein Halogenmethyl oder ein Alkoxy mit 1–4 Kohlenstoffatomen ist, oder, wenn B die Anilingruppe ist, R ein Alkoxy mit 1–4 Kohlenstoffatomen, ist, und Z<sup>-</sup> ein Anion ist

Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines blauen kationischen Farbstoffs der Formel II:



**und eines roten kationischen Farbstoffs der Formel III:**



worin  $R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  und  $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{A} \quad \text{N} \end{array}$  wie oben definiert sind

Gewisse blaue kationische Farbstoffe vom p-Aminophenolthiazoliummazo-Typus, die den Farbstoffen der Formel II ähnlich sind, werden z.B. in den japanischen Patentschriften Nr. 14 337/61, 14 934/62 und 14 935/62 beschrieben. In diesen Patentschriften steht, dass sie für Polyacrylnitrilfasern ausgezeichnete Farbwerte haben und dass die damit gefärbten Fasern eine ausgezeichnete Beständigkeit Sonnenlicht und Reinigung gegenüber aufweisen. Diese bekannten Farbstoffe haben jedoch den Nachteil, dass, wenn eine konzentrierte Lösung des Farbstoffs bei Zimmertemperatur stehen gelassen wird, der Farbstoff kristallisiert, und ferner, dass, wenn die Farbstofflösung zum Drucken verwendet wird, sich infolge der geringen Löslichkeit des Farbstoffs Fleckchen bilden können.

Die bekannten Farbstoffe haben ferner im allgemeinen eine derart schwache Wärmebeständigkeit, insbesondere gegenüber Dampf, dass sie sich durch eine Wärmebehandlung verfabren können. Um diese Fehler auszumern, wurden z. B. Farbstoffe wie im japanischen Patent Nr. 5659/68 vorgeschlagen. Wohl wird die Wärmebeständigkeit der Farbstoffe verbessert, doch wird deren Löslichkeit im allgemeinen beträchtlich herabgesetzt und deren Affinität zu stark, so dass die Geschwindigkeit des Färbens derart gross wird, dass eine gleichmässige Färbung nicht mehr möglich ist.

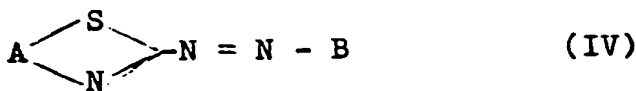
Farbstoffe der Formel II sind das Ergebnis der Forschungen der Erfinder zur Überwindung der oben genannten Nachteile. 55 Das heisst, dass die vorliegenden Farbstoffe eine ausgezeichnete Löslichkeit bei niedriger Temperatur aufweisen und dampf- beständig sind; ferner können damit gleichmässig gefärbte Artikel erzielt werden, da sie in der Praxis eine geeignete Färbegeschwindigkeit aufweisen. Im übrigen haben die mit den 60 genannten Farbstoffen gefärbten Artikel eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Sonnenlicht und Reinigung.

Gewisse rote kationische Farbstoffe vom Thiazoltyp, die den roten kationischen Farbstoffen der Formel III ähnlich sind, werden z. B. im japanischen Patent Nr. 6933/59 beschrieben. Diese bekannten Farbstoffe haben jedoch solche Fehler, dass deren Affinität Fasern gegenüber zu stark ist, wodurch die Färbegeschwindigkeit derart hoch wird, dass eine gleichmäßige Färbung nicht möglich ist.

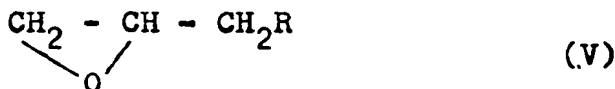
Die Erfinder haben sich bemüht, diese Fehler auszumerzen, und dabei festgestellt, dass die Farbstoffe der Formel III eine geeignete Färbegeschwindigkeit aufweisen, so dass eine gleichmässige Färbung entsteht, und eine geringere Phototropie als die bekannten Farbstoffe haben, deren Formel ähnlich ist wie die der erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel III.

Die Farbstoffe der Formel I haben eine derart geeignete Färbegeschwindigkeit, dass sie zum Färben von Fasermaterialien von mittlerer und heller Färbung und insbesondere als sogenannte drei-primäre Farben-Farbstoffe nützlich sein können. Ferner sind die Farbstoffe der Formel I in heissem Wasser und beim Nassen und trockenen Erhitzen auf fasrigen Materialien beständig. Darüberhinaus haben sie eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit, und eine konzentrierte wässrige Lösung davon lässt sich ohne Niederschlag leicht herstellen, weshalb sich die Farbstoffe zum Drucken eignen.

Erfindungsgemäss wird der kationische Monoazofarbstoff der Formel I hergestellt, indem eine Monoazo-Verbindung der Formel



mit einer Epoxyverbindung der Formel



in Gegenwart einer Broensted-Säure, gegebenenfalls unter Verwendung eines Lösungsmittels, umgesetzt wird.

Die Monoazo-Verbindung der Formel IV kann man durch Kupplung eines Diazotierungsprodukts eines entsprechenden 2-Amino-thiazol- oder 2-Aminobenzothiazol-Derivats mit einem entsprechenden Indol- oder Anilin-Derivat erhalten. Als Substituent in Stellung 6 am Benzolring des 2-Aminobenzothiazols eignen sich eine Alkylgruppe mit 1–3 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, eine Cyangruppe, eine Thiocyangruppe, eine Sulfamoylgruppe und eine Alkylsulfonylgruppe, insbesondere eine Alkylgruppe, wie z. B. Methyl, Aethyl und Isopropyl, und eine Alkoxygruppe wie z. B. Methoxy und Aethoxy.

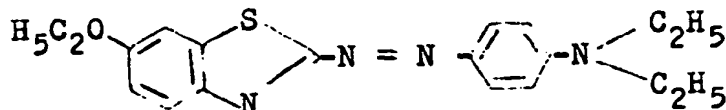
Wenn die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{A} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$  einen Thiazolring darstellt,

bedeutet A Alken, wie z. B. Aethen, Propen, Buten, Cyclohexen, Halogenalken, Cyanalken, Phenylalken und Acylalken.

Beispiele für den Substituenten R<sub>1</sub> sind Methyl, Aethyl, Butyl, Phenyl, p-Tolyl, m-Tolyl, p-Anicyl und p-Chlorphenyl.

Beispiele für den Substituenten R<sub>2</sub> sind Methyl, Aethyl, Hydroxyäthyl, Butyl, Cyanoäthyl, Carbamoyläthyl und Methoxyäthyl.

Die Substituenten R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> des Anilin-Derivats können durch Cyanoäthyl, Alkoxyäthyl, Acetoxyäthyl, Cyclohexyl, Benzyl und Phenäthyl sowie Phenyl oder ein substituiertes Phenyl neben einer Alkylgruppe mit 1–4 Kohlenstoffatomen



gegeben, und das Gemisch wurde 4 h unter Rühren auf 90–95 °C erhitzt. Wenn die Umsetzung zu Ende war, wurde der grössere Teil der Essigsäure unter vermindertem Druck rückgewonnen und der Rückstand in 1000 Teilen Wasser gelöst. Die ungelösten Substanzen wurden durch Filtrieren

veranschaulicht werden. Der Substituent am Phenyl ist z. B. ein 1–2 Kohlenstoffatom aufweisendes Alkyl, ein Niederalkoxyl, ein Halogen, ein Cyan, eine Nitrogruppe usw. Die Gruppe R<sub>3</sub> ist z. B. eine Alkylgruppe mit 1–2 Kohlenstoffatomen, eine Niederalkoxygruppe, ein Halogen, eine Cyangruppe oder eine Nitrogruppe.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann die Umsetzung zwischen der Monoazo-Verbindung IV und der Epoxyverbindung V in Gegenwart einer zumindest äquimolaren Menge der Broensted-Säure ausgeführt werden.

Beispiele einer geeigneten Broensted-Säure, die bei der Umsetzung verwendet wird, sind anorganische Säuren, wie z. B. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, und organische Säuren, wie z. B. Benzolsulfonsäure und Toluolsulfonsäure. Als Broensted-Säure sowie als Lösungsmittel für die Umsetzung kann auch Essigsäure, Propionsäure, Ameisensäure oder dergleichen verwendet werden.

Die Umsetzung kann in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden.

Bei Verwendung eines Lösungsmittels bei der Umsetzung muss es der Epoxyverbindung gegenüber inert sein, sich in der Monoazo-Verbindung gut lösen und einen über der Reaktionstemperatur liegenden Siedepunkt aufweisen. Bevorzugte Beispiele eines solchen Lösungsmittels sind Methylcellosolve, Dimethylformamid, Dioxan, Tetrahydrofuran, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Benzol, Toluol, Monochlorbenzol, Dichlorbenzol, Nitrobenzol, Diacetoformamid und Methylpyrrolidon.

Die Umsetzung kann innert 3–10 h, gewöhnlich 4–5 h, bei 10–100 °C, vorzugsweise bei 50–90 °C, durchgeführt werden.

Das Anion Z<sup>-</sup> wird aus einer anorganischen oder organischen Säure, wie z. B. einer Halogenwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder einer Organosulfosäure induziert. Das allgemeinste Anion ist ein Chlorion, ein Bromion, ein Sulfation, ein Bisulfation, ein p-Toluolsulfonation usw. Geeignet ist auch das Anion einer verhältnismässig schwachen Säure, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure oder Buttersäure. Das Anion kann auch dasjenige eines komplexen Salzes der oben erwähnten Säure mit Zinkchlorid sein.

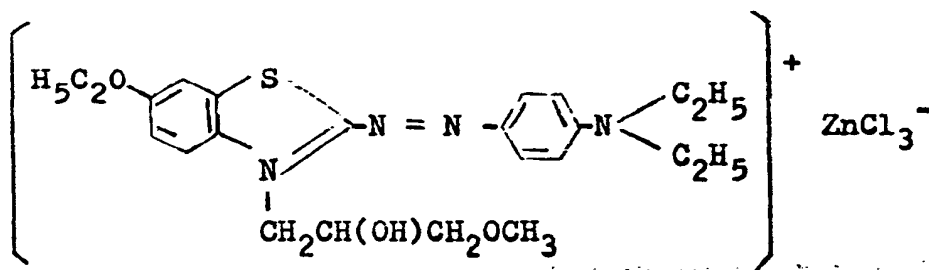
Da der Farbstoff der Formel I die spezifische Gruppe –CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>R aufweist, ist dessen Wasserlöslichkeit im Vergleich zu derjenigen von Farbstoffen mit einer Methylgruppe, einer Aethylgruppe, einer Cyanäthylgruppe oder einer Carbamoyläthylgruppe ausgezeichnet, und mit dem beschriebenen Farbstoff kann man nach einem herkömmlichen Färbungsverfahren fasrige Materialien, die aus mit Säure modifizierten Polyacrylnitril, Polyamid und Polyester bestehen, aus einem sauren Färbegrad rotblau bis grünblau färben.

In den nachstehenden Beispielen, in denen alle Teile Gewichtsteile sind, wird die Erfindung in Einzelheiten beschrieben.

#### Beispiel 1

In ein Gemisch von 44 Teilen Glycidylmethyläther und 120 Teilen Eisessig wurden 33,9 Teilen der Verbindung der nachstehenden Formel:

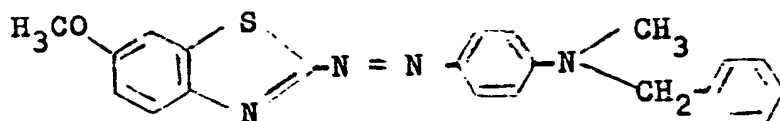
entfernt, worauf 15 Teile Zinkchlorid und 120 Teile Natriumchlorid in die Lösung gegeben wurden, um den Farbstoff auszusalzen, der durch Filtrieren gesammelt und dann getrocknet wurde. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff der Formel:



konnte in Wasser gut gelöst werden und Polyacrylnitrilfasern aus einem schwach sauren Bad einheitlich färben, wobei man grünblau gefärbte Fasern von grosser Hitzebeständigkeit erhielt.

#### Beispiel 2

In ein Gemisch von 44 Teilen Glycidylmethyläther, 100 Teilen Dioxan und 10 Teilen Eisessig wurden 39,0 Teile der 15 Verbindung der nachstehenden Formel:

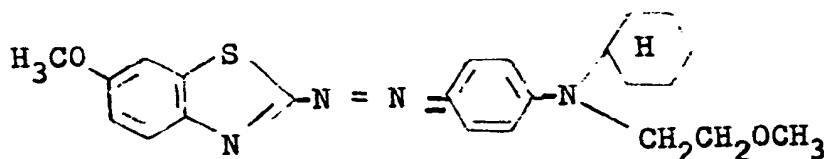


gegeben, und das Gemisch wurde auf 60–70 °C erhitzt. Nach der tropfenweisen Beigabe von 15 Teilen konzentrierter Schwefelsäure in einem Zeitraum von 10 min wurde das Gemisch 4 h lang unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Wenn die Umsetzung zu Ende war, wurde der grössere Teil des Dioxans unter vermindertem Druck rückgewonnen und der Rückstand in 1000 Teilen Wasser gelöst. Die ungelösten Substanzen wurden durch Filtrieren entfernt, worauf 120 Teile Natriumchlorid in die Lösung gegeben wurden, um den Farbstoff auszusalzen, der durch Filtrieren gesammelt und dann getrocknet wurde. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff konnte in

Wasser gut gelöst werden und Polyacrylnitrilfasern aus einem schwach sauren Bad gleichmässig färben, wobei man grünblau gefärbte Fasern erhielt, die eine ausgezeichnete Beständigkeit 25 Licht und Hitze und insbesondere Dampfhitze gegenüber aufwiesen.

#### Beispiel 3

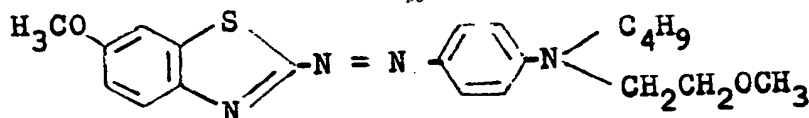
In ein Gemisch von 44 Teilen Glycidylmethyläther, 50 Teilen Monochlorbenzol und 5 Teilen Eisessig wurden 42,4 Teile des Farbstoffs der nachstehenden Formel:



gegeben. Nach der tropfenweisen Beigabe von 15 Teilen konzentrierter Schwefelsäure in einem Zeitraum von etwa 10 min bei 60–70 °C wurde das Gemisch 4 h lang auf 90 °C erhitzt. Wenn die Umsetzung zu Ende war, wurde der grössere Teil des Monochlorbenzols unter vermindertem Druck rückgewonnen und der Rückstand in 1000 Teilen Wasser gelöst. Die ungelösten Substanzen wurden durch Filtrieren entfernt, worauf 120 Teile Natriumchlorid in die Lösung gegeben wurden, um den Farbstoff auszusalzen, der durch Filtrieren gesammelt und dann getrocknet wurde. Der auf diese 40 Weise erhaltene Farbstoff konnte Polyacrylnitrilfasern aus einem schwach sauren Bad gleichmässig färben, wobei man grünblau gefärbte Fasern erhielt, die ausgezeichnete Beständigkeit 45 Licht und Hitze und insbesondere Dampfhitze gegenüber aufwiesen.

#### Beispiel 4

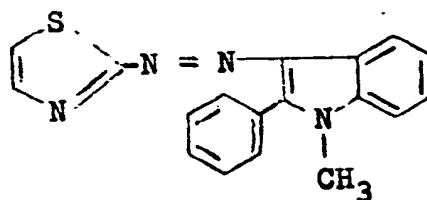
In ein Gemisch von 50 Teilen Glycidyläthyläther und 50 Teilen Ameisensäure wurden 39,9 Teile des Farbstoffs der nachstehenden Formel:



gegeben. Nach der Beigabe von 15,0 Teilen 35%iger Salzsäure wurde das Gemisch 4 h lang bei 60 °C gerührt. Wenn die Umsetzung zu Ende war, wurde der grössere Teil der Ameisensäure unter vermindertem Druck rückgewonnen und der Rückstand in 1000 Teilen Wasser gelöst. Die ungelösten Substanzen wurden durch Filtrieren entfernt, worauf 15 Teile Zinkchlorid und 120 Teile Natriumchlorid in die Lösung gegeben wurden, um den Farbstoff auszusalzen. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff konnte in Wasser gut gelöst werden und aus einem schwach sauren Bad Polyacrylnitrilfasern gleichmässig färben, wobei man blau gefärbte Fasern erhielt, die eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Licht und Hitze und insbesondere Dampfhitze aufwiesen.

#### Beispiel 5

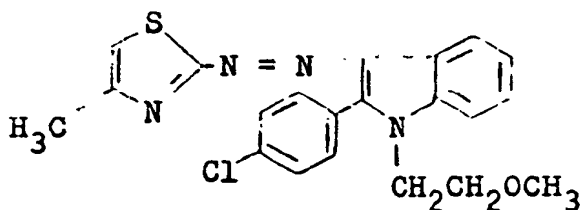
In ein Gemisch von 36 Teilen Glycidylmethyläther und 150 Teilen Eisessig wurden 31,8 Teile des Farbstoffs der nachstehenden Formel:



gelöst, und das Gemisch wurde 3 h lang unter Rühren auf 90–95 °C erhitzt. Wenn die Umsetzung zu Ende war, wurde der grössere Teil der Essigsäure unter vermindertem Druck rückgewonnen und der Rückstand in 610 Teilen Wasser gelöst. Die ungelösten Substanzen wurden durch Filtrieren entfernt, worauf 90 Teile Natriumchlorid in die Lösung gegeben wurden, um den Farbstoff auszusalzen, der durch Filtrieren gesammelt und dann getrocknet wurde. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff konnte in Wasser gut gelöst werden und aus einem schwach sauren Bad Polyacrylnitrilfasern gleichmässig färben, wobei man gelbrot gefärbte Fasern erhielt, die eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Sonnenlicht, Reinigung und Hitze aufwiesen.

#### Beispiel 6

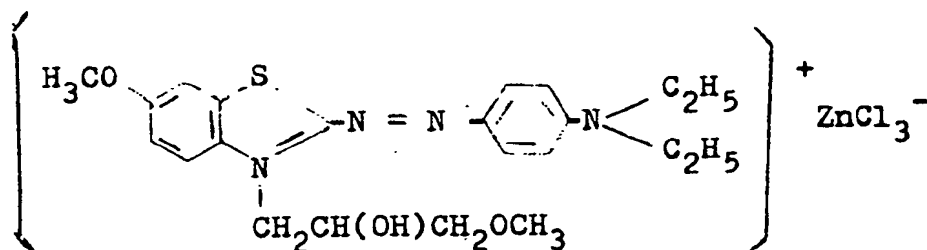
In ein Gemisch von 36 Teilen Glycidylmethyläther, 100 Teilen Methyläthylketon und 10 Teilen Eisessig wurden 40,0 Teile des Farbstoffs der nachstehenden Formel:



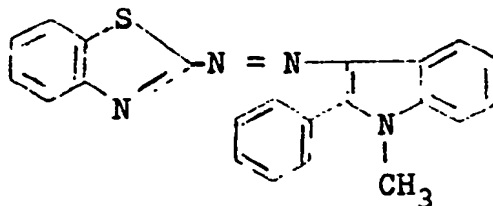
gegeben. Nach der tropfenweisen Beigabe von 15 Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei 60–70 °C wurde das Gemisch 3 h lang bei derselben Temperatur gerührt. Wenn die Umsetzung zu Ende war, wurde der grössere Teil des Methyläthylketons rückgewonnen und der Rückstand in 600 Teilen Wasser gelöst. Die ungelösten Substanzen wurden durch Filtrieren gesammelt, worauf 6 Teile Zinkchlorid und 90 Teile Natriumchlorid in die Lösung gegeben wurden, um den Farbstoff auszusalzen, der durch Filtrieren gesammelt und dann getrocknet wurde. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff, konnte in Wasser gut gelöst werden und aus einem schwach sauren Bad Polyacrylnitrilfasern gleichmässig färben, wobei man blaurot gefärbte Fasern erhielt, die eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Sonnenlicht, Reinigung und Hitze aufwiesen.

#### Beispiel 7

In ein Gemisch von 36 Teilen Glycidyl-methyläther und 100 Teilen Chlorbenzol wurden 40,0 Teile des Farbstoffs der Formel:



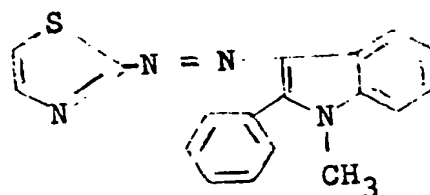
gelöst. Die Lösung wurde dann mit 1 Teil Essigsäure und 0,5 Teilen Natriumacetat versetzt und das auf diese Weise zubereitete Farbstoffbad auf 60 °C erhitzt. In das Bad wurden 50 Teile «Cashimilon» F (Handelsmarke der Asahi Kasei Kogyo Co., Ltd.) gegeben. Das Bad wurde in einem Zeitraum von 40–50 min zum Sieden gebracht und dann 1 h weiter gekocht. Durch Waschen mit Wasser und Trocknen färbte das Produkt



gegeben. Nach der Beigabe von 17,2 Teilen p-Toluolsulfosäure zur Lösung wurde das Gemisch 3 h lang unter Rühren auf 95–100 °C erhitzt. Der grössere Teil des Chlorbenzols wurde unter vermindertem Druck weggewonnen und der Rückstand dann in 600 Teilen Wasser gelöst. Die ungelösten Substanzen wurden durch Filtrieren entfernt und 80 Teile Natriumchlorid in die Lösung gegeben, um den Farbstoff auszusalzen, der durch Filtrieren gesammelt und dann getrocknet wurde. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff konnte in Wasser gut gelöst werden und aus einem schwach sauren Bad Polyacrylnitrilfasern färben, wobei man blaurot gefärbte Fasern erhielt, die eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Sonnenlicht, Reinigung und Hitze aufwiesen.

#### Beispiel 8

In ein Gemisch von 200 Teilen Eisessig und 36 Teilen Butylenoxid wurden 31,8 Teile der Verbindung der Formel:



und 10 Teile konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise gegeben; das erzielte Gemisch wurde 6 h lang bei 40 °C gerührt. Wenn die Umsetzung zu Ende war, wurde Essigsäure durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 500 Teilen heissem Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Aktivkohle behandelt und dann mit 50 Teilen Natriumchlorid versetzt, um den Farbstoff auszusalzen, der durch Filtrieren gesammelt wurde. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff hatte eine ausgezeichnete Löslichkeit in Wasser und färbte Polyacrylnitrilfasern gleichmässig rot. Die gefärbten Fasern hatten eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Sonnenlicht, Waschen und Hitze.

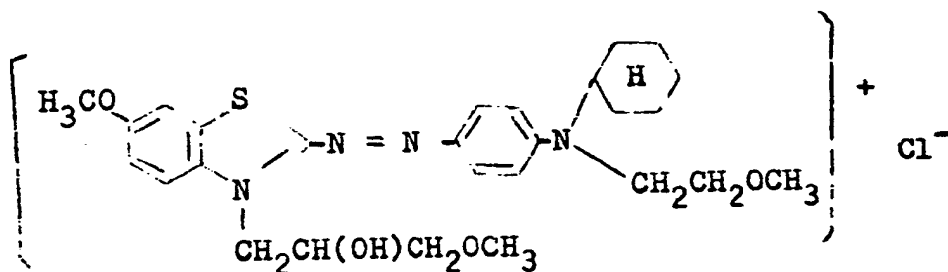
#### Färbvorschrift A:

In 5000 Teilen Wasser wurde 1,0 Teil des Farbstoffs der nachstehenden Formel:

gleichmässig blau, und die gefärbten Artikel wiesen eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Sonnenlicht, Hitze und Reinigung auf.

#### Färbvorschrift B:

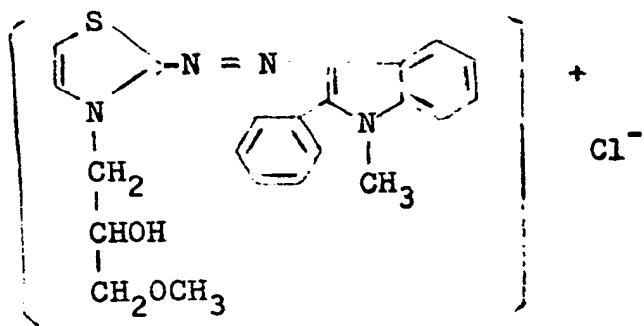
In 5000 Teilen Warmwasser wurde 1,0 Teil des Farbstoffs der nachstehenden Formel:



gelöst; die Lösung wurde dann mit 1,0 Teil Essigsäure und 0,5 Teil Natriumacetat versetzt, worauf 50 Teile «Vonnel» V (Handelsmarke der Mitsubishi Kasei Kogyo Co., Ltd.) in das Farbstoffbad gegeben wurden. Das Bad wurde dann in einem Zeitraum von 50–60 min zum Sieden gebracht und eine weitere Stunde lang gekocht. Durch Waschen mit Wasser und Trocknen färbte das Produkt gleichmässig grünblau. Die gefärbten Artikel hatten eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Sonnenlicht, Hitze und Reinigung.

#### Färbvorschrift C:

In 5000 Teilen Warmwasser wurde 1,0 Teil des Farbstoffs der nachstehenden Formel:

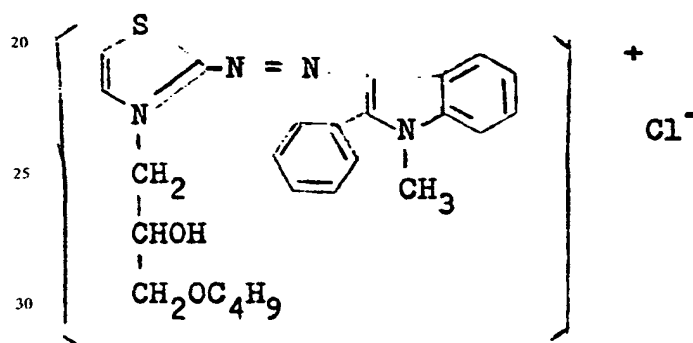


gelöst; die Lösung wurde dann mit 1,0 Teil Essigsäure und 0,5 Teil Natriumacetat versetzt, worauf 50 Teile «Cashimilon» F (Handelsmarke der Asahi Kasei Kogyo Co., Ltd.) in das Farbstoffbad bei 60 °C gegeben wurden. Das Bad wurde in einem Zeitraum von 40–50 min zum Sieden gebracht und dann eine weitere Stunde lang gekocht. Durch Waschen mit Wasser und Trocknen färbte das Produkt klar und gleichmässig gelbrot und

wies eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Sonnenlicht, Reinigung und Hitze auf.

#### 15 Färbvorschrift D:

In 5000 Teilen Warmwasser wurde 1,0 Teil des Farbstoffs der nachstehenden Formel:

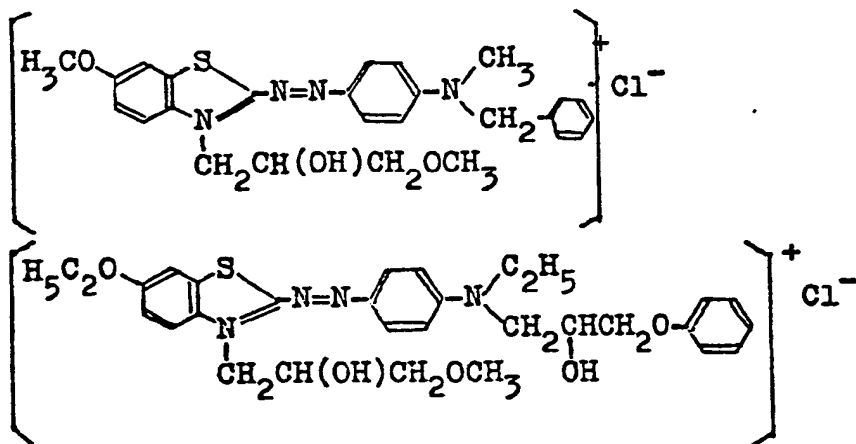


gelöst, worauf 1,0 Teil Essigsäure und 0,5 Teil Natriumacetat beigefügt wurden. Dann wurden 50 Teile «Vonnel» V in das Färbbad bei 60 °C gegeben. Das Bad wurde in einem Zeitraum von 40–50 min zum Sieden gebracht und dann eine weitere Stunde lang gekocht.

Durch Waschen mit Wasser und Trocknen färbte das Produkt gleichmässig blaurot und wies eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Licht, Reinigung und Hitze auf.

Durch Wiederholung ähnlicher Verfahren wie in den Beispielen wurden folgende wertvolle Farbstoffe erzeugt:

#### Struktur des Farbstoffs



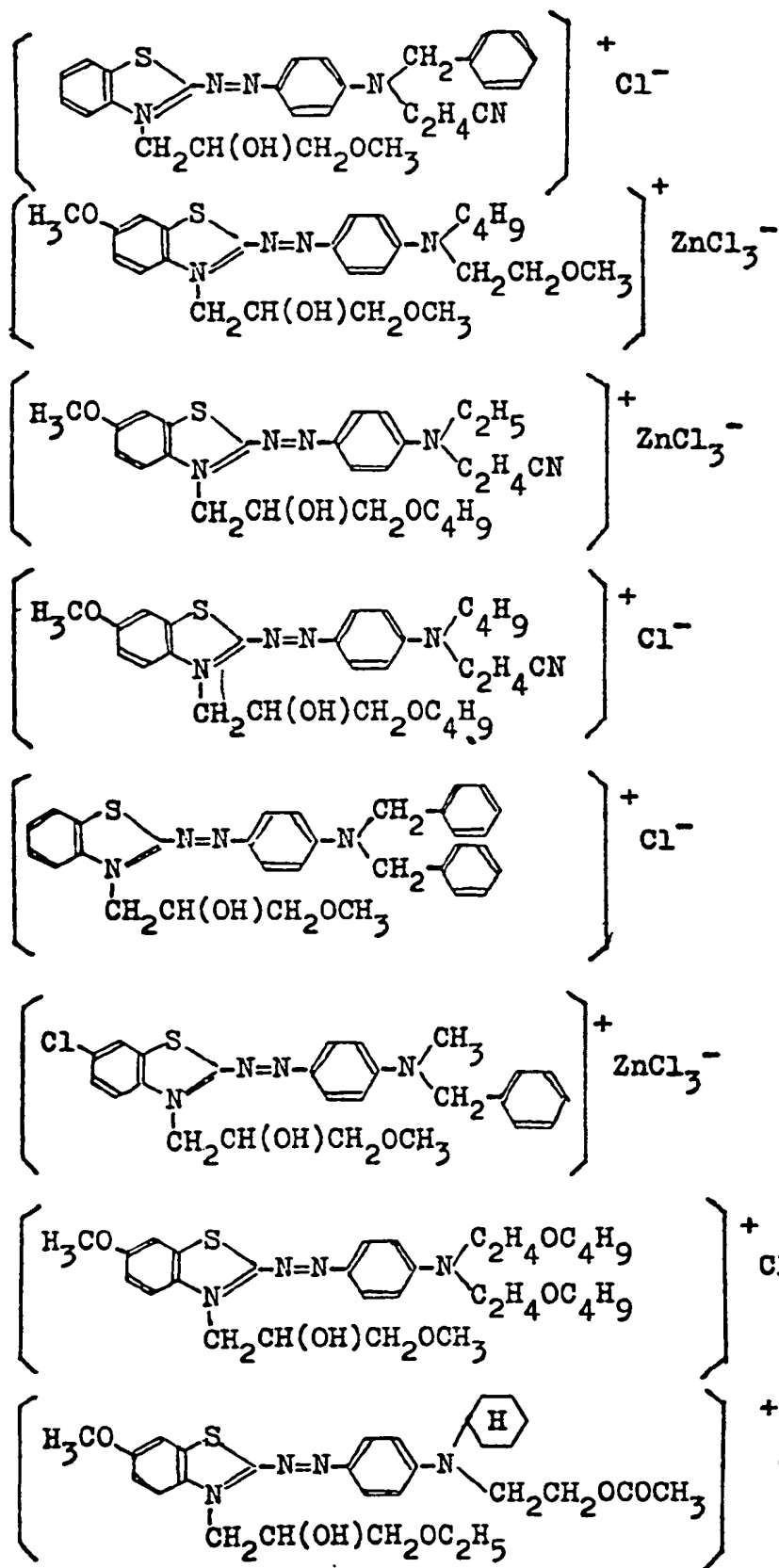
Farbe auf  
Polyacrylnitrilfasern

Grünblau

Grünblau



## Struktur des Farbstoffs

Farbe auf  
Polyacrylnitrilfasern

Rotblau

Blau

Grünblau

Grünblau

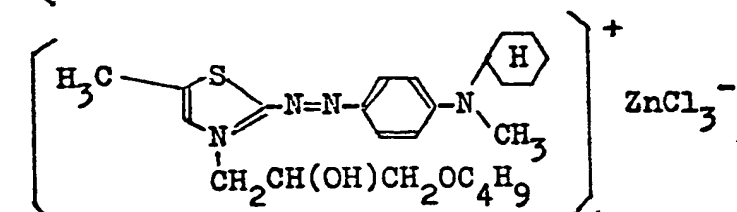
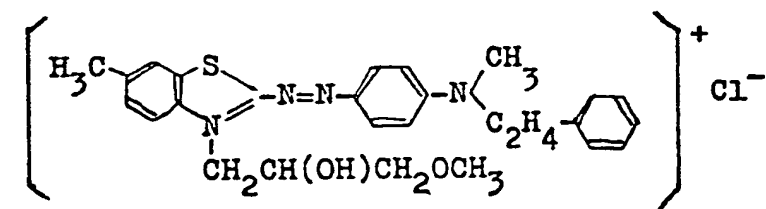
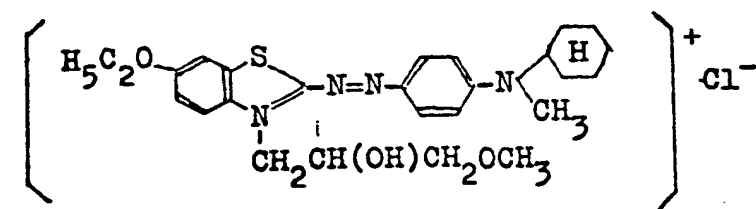
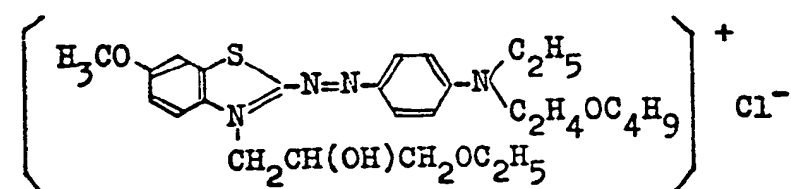
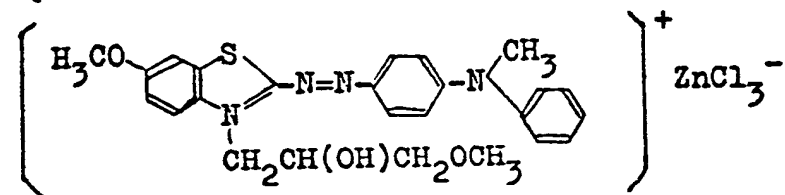
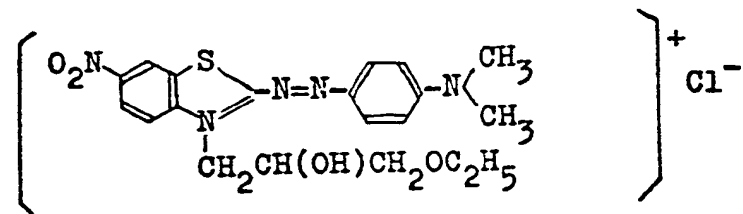
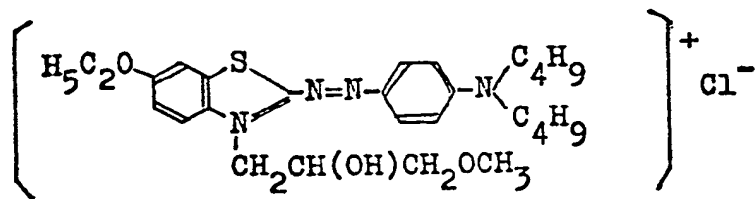
Rotblau

Blau

Blau

Blau

## Struktur des Farbstoffs

Farbe auf  
Polyacrylnitrilfasern

Blau

Rotblau

Grünblau

Blau

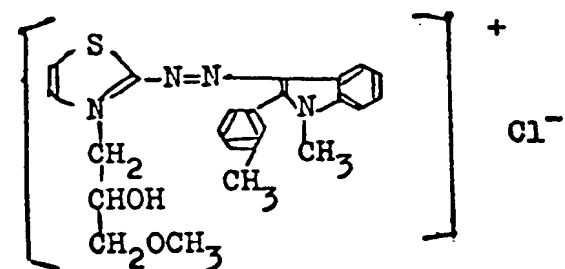
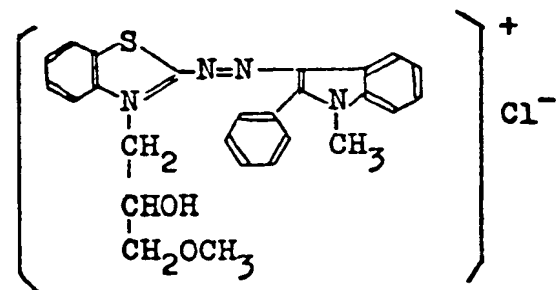
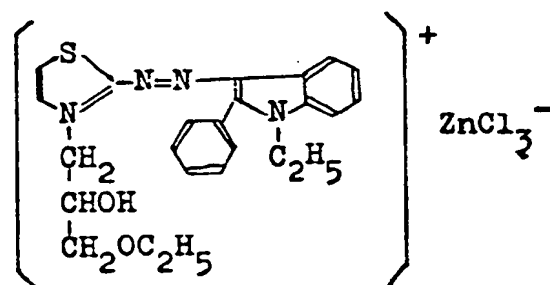
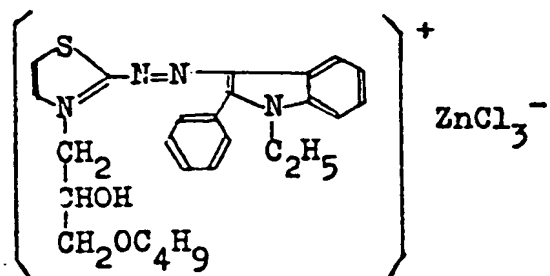
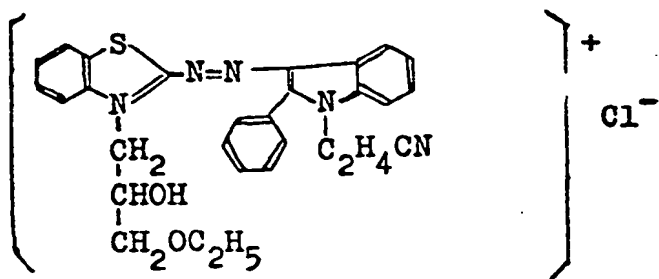
Blau

Rotblau

Blau

Blau

## Struktur des Farbstoffs

Farbe auf  
Polyacrylnitrilfasern

Blaurot

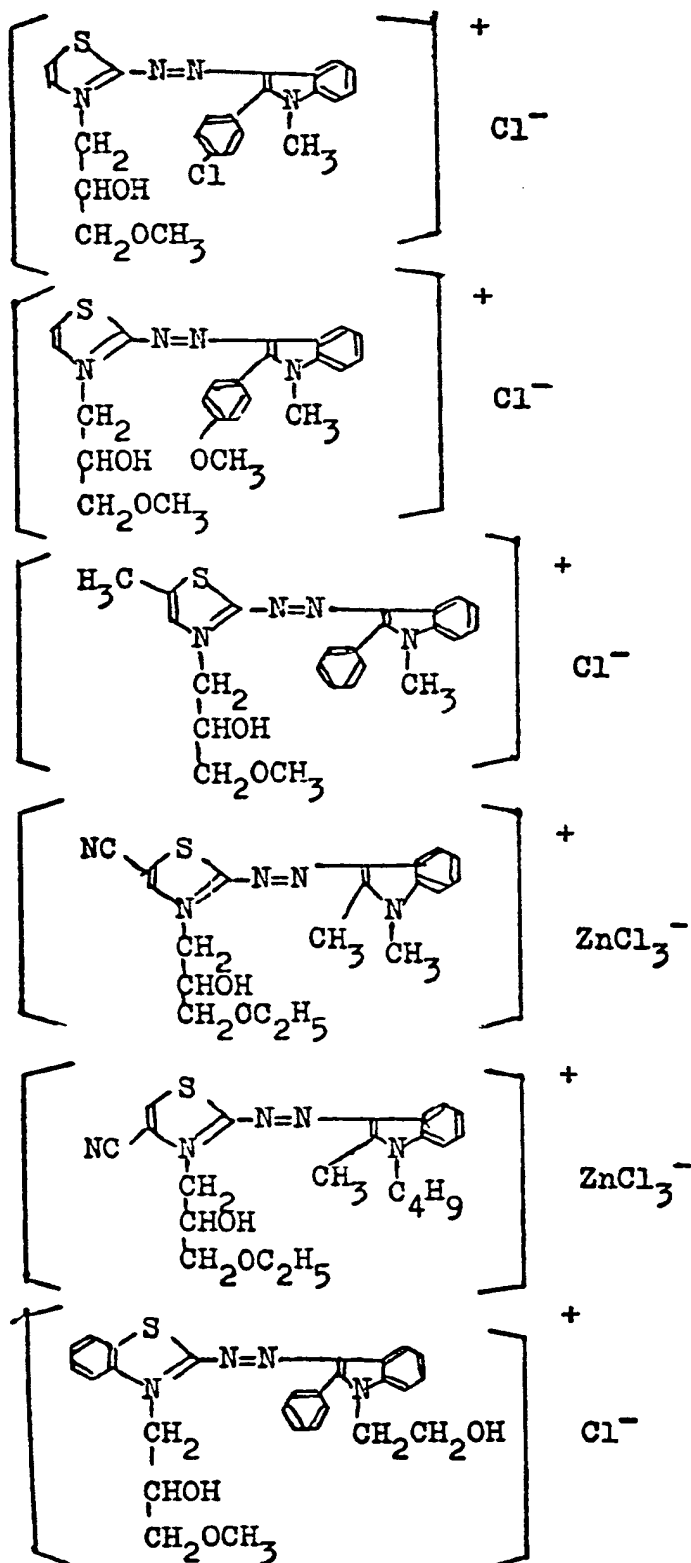
Rot

Rot

Blaurot

Rot

## Struktur des Farbstoffs



Farbe auf  
Polyacrylnitrilfasern

Blaurot

Blaurot

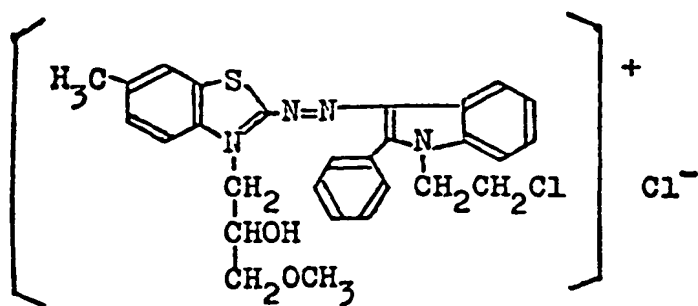
Rot

Rot

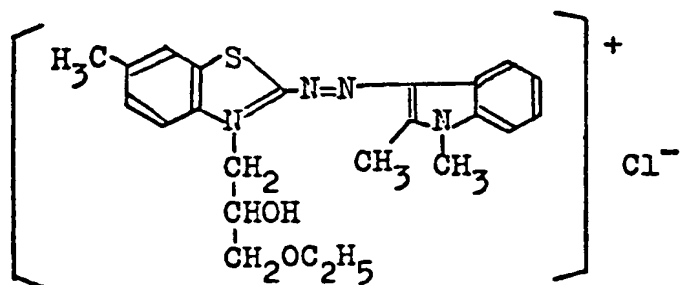
Rot

Blaurot

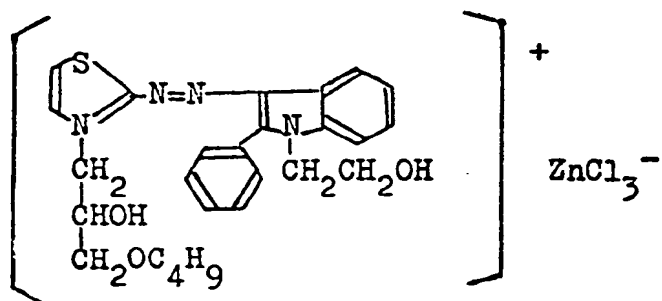
## Struktur des Farbstoffs

Farbe auf  
Polyacrylnitrilfasern

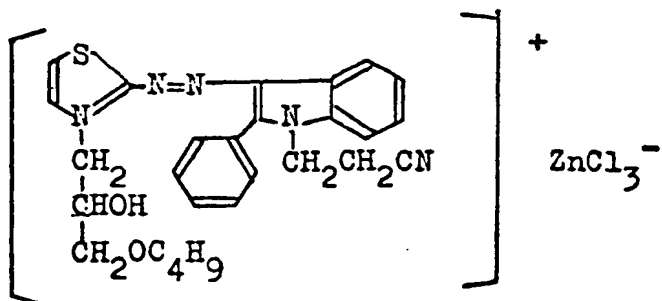
Blaurot



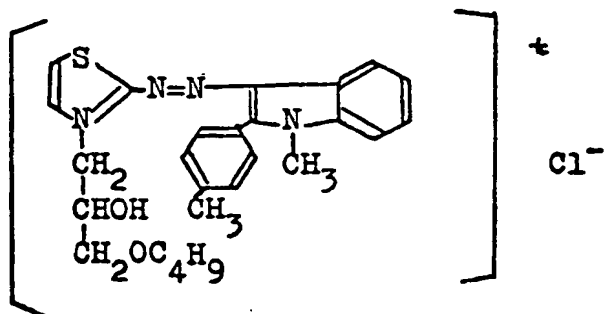
Blaurot



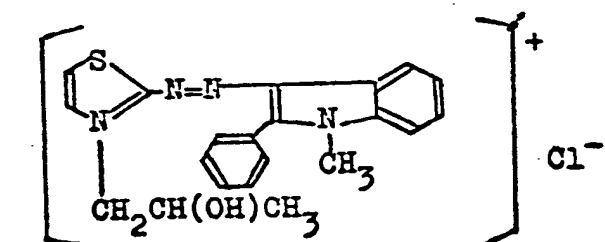
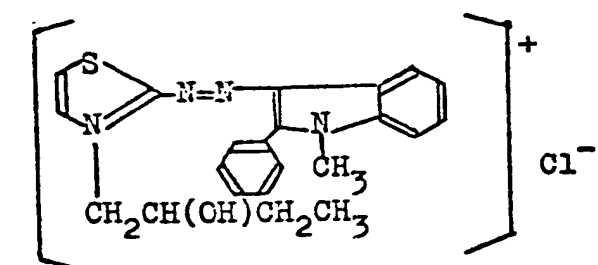
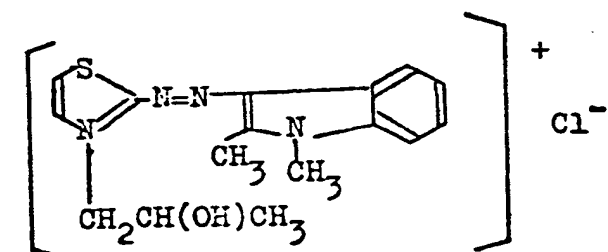
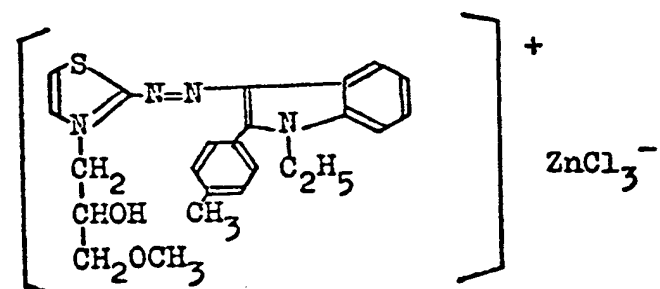
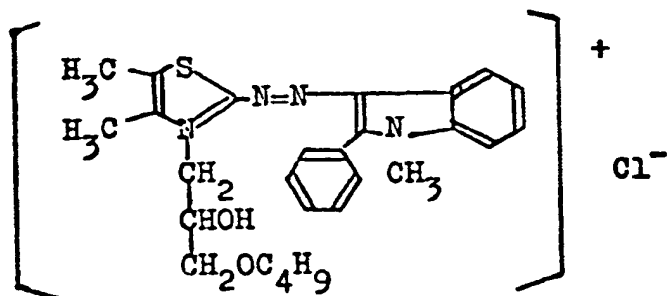
Rot



Blaurot



Rot



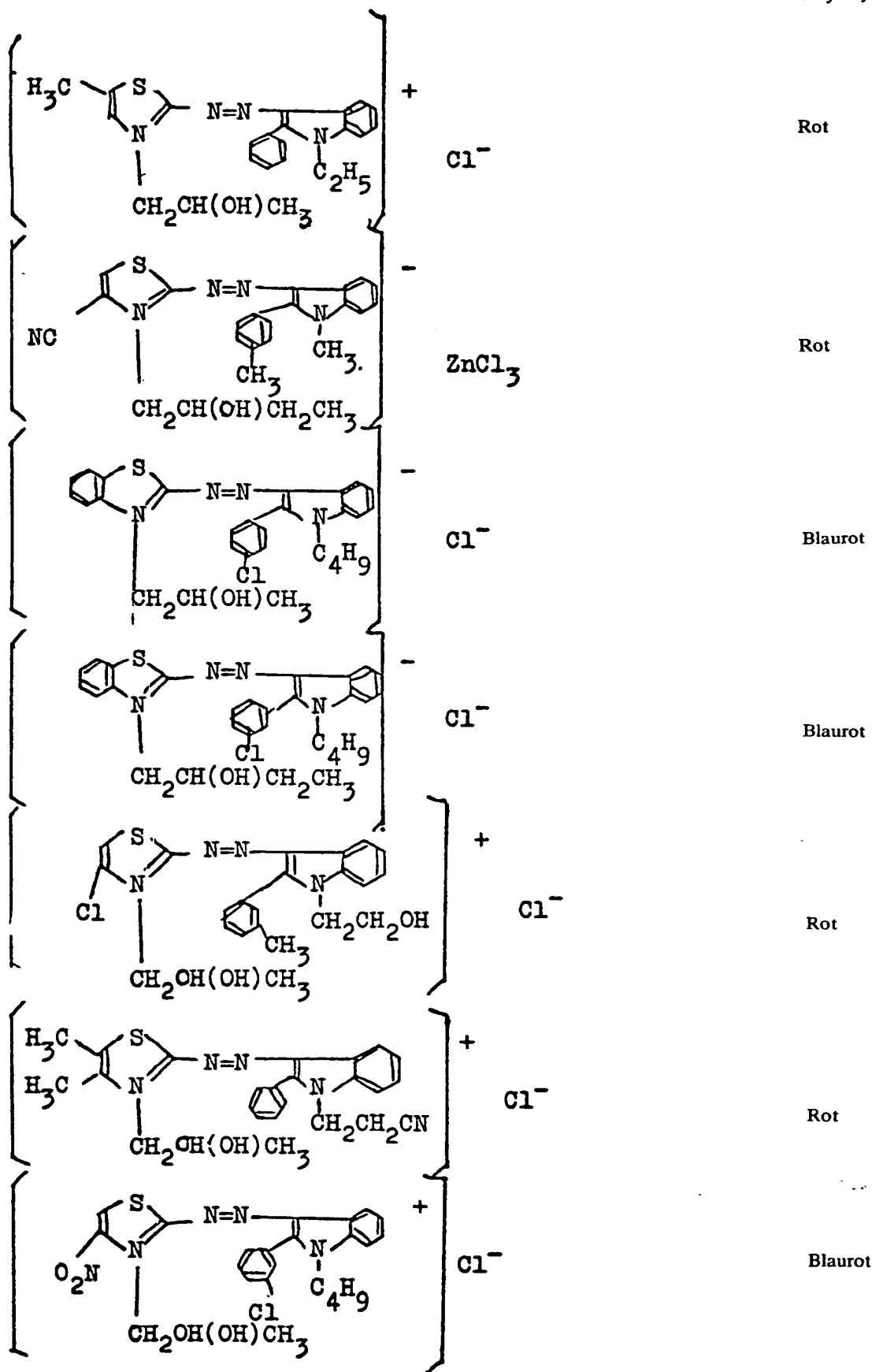
Blaurot

Rot

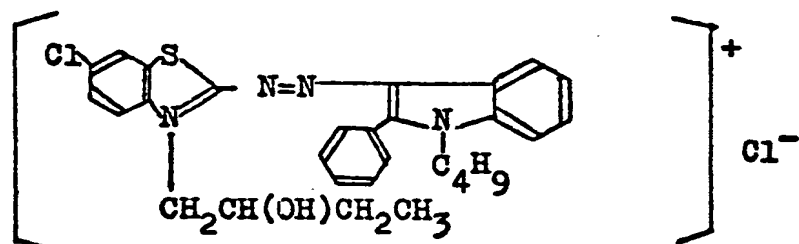
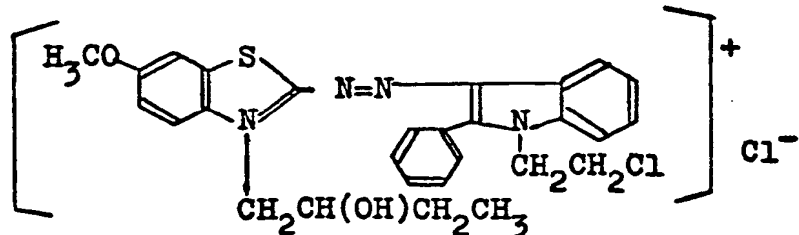
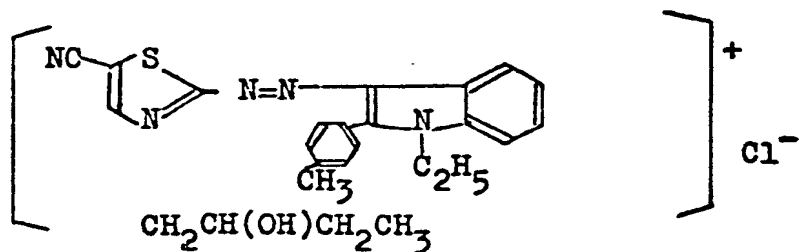
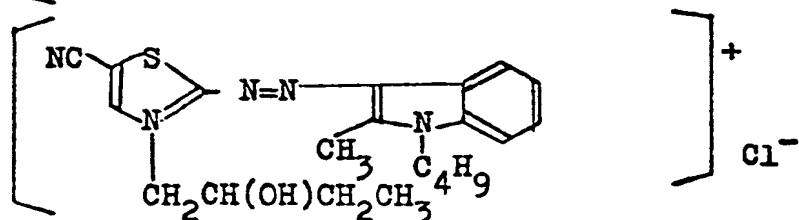
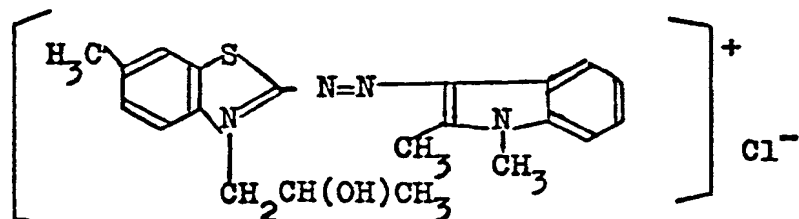
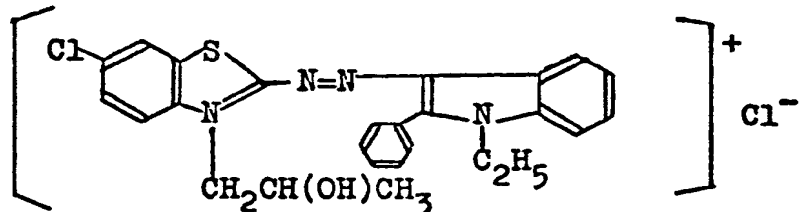
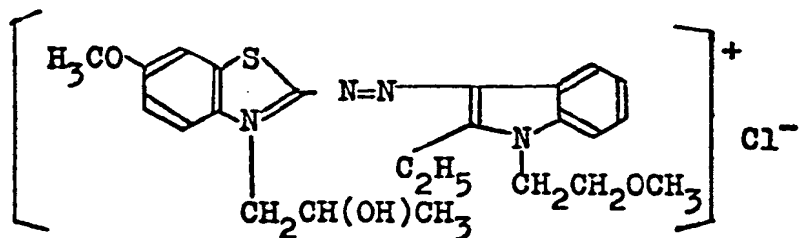
Gelbrot

Blaurot

Blaurot



## Struktur des Farbstoffs

Farbe auf  
Polyacrylnitrilfasern

Blaurot

Blaurot

Blaurot

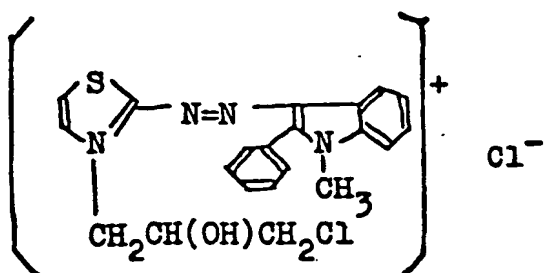
Rot

Rot

Blaurot

Blaurot

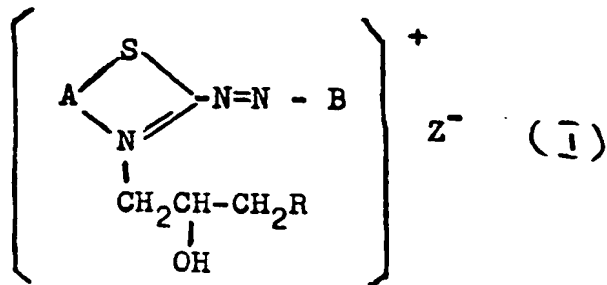


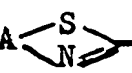


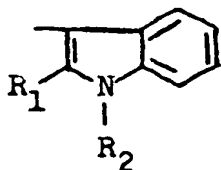
## PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen der

Formel:



worin die Gruppe  $A$   ein unsubstituierter oder 4- und/oder 5-substituierter Thiazol-Ring oder ein unsubstituierter oder 6-substituierter Benzothiazol-Ring, B eine Indolylgruppe der Formel:



worin  $R_1$  ein Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ein Aralkyl oder ein Aryl ist, wobei das Aryl ein Alkyl mit 1-2 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxy mit 1-2 Kohlenstoffatomen, ein Halogen, Cyan oder Nitro aufweisen kann, und  $R_2$  Wasserstoff, ein Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyalkyl, ein Acyloxyalkyl, ein Halogenalkyl, ein Cyanalkyl oder ein Carbamoylalkyl oder eine Anilingruppe der Formel:

Rot

5

10

15

20

25

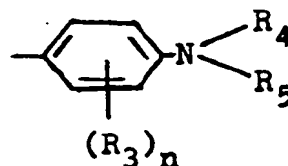
30

35

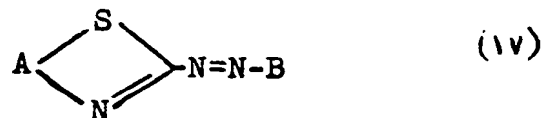
40

45

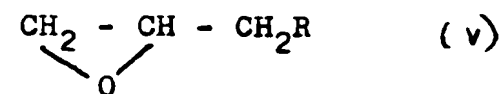
50



ist, worin  $R_3$  Wasserstoff, ein Alkyl mit 1-2 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxy mit 1-2 Kohlenstoffatomen, ein Halogen, Cyan oder Nitro,  $R_4$  und  $R_5$  je ein Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyalkyl, ein Acyloxyalkyl, ein Cycloalkyl, ein Aralkyl oder ein Aryl, das ein Alkyl mit 1-2 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxy mit 1-2 Kohlenstoffatomen, ein Halogen, Cyan oder Nitro aufweisen kann, und  $n$  eine ganze Zahl vom Wert 1 oder 2 ist, wobei, wenn B die Indolylgruppe ist, R Wasserstoff, Methyl, ein Halogenmethyl oder ein Alkoxy mit 1-4 Kohlenstoffatomen ist, oder, wenn B die Anilingruppe ist, R ein Alkoxy mit 1-4 Kohlenstoffatomen ist, und  $Z^-$  ein Anion ist, dadurch gekennzeichnet, dass eine Monoazoverbindung der Formel:



mit einer Epoxyverbindung der Formel



in Gegenwart einer Broensted-Säure umgesetzt wird.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**